

Rec'd PCT 07 SEP 2004

10/306705  
JP 03700197

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 14.09.00	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 3月 7日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-061936

[ST.10/C]:

[JP2002-061936]

出 願 人  
Applicant(s):

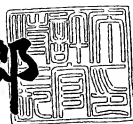
東レ株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3008174

【書類名】 特許願

【整理番号】 21E26520-A

【提出日】 平成14年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29D 7/01

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 松井 良輔

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 田中 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 橋本 幸吉

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 平井 克彦

【電話番号】 047-350-6015

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 包装用ポリエステルフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 90～60重量%のエチレンテレフタレート成分と、10～40重量%のブチレンテレフタレート成分および、ポリオキシアルキレングリコール成分を0.1～5重量%含有するポリエステル樹脂からなることを特徴とする包装用ポリエステルフィルム。

【請求項2】 ポリエステル樹脂のポリオキシアルキレングリコール成分の含有量が0.1～3重量%であることを特徴とする請求項1に記載の包装用ポリエステルフィルム。

【請求項3】 ポリオキシアルキレングリコールがポリテトラメチレングリコールであることを特徴とする請求項1または2に記載の包装用ポリエステルフィルム。

【請求項4】 ポリオキシアルキレングリコール成分がポリエステルとのブロック共重合体であるポリエーテルエステル形で添加されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の包装用ポリエステルフィルム。

【請求項5】 ポリエーテルエステルのガラス転移点が $-120 \sim 0^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項4に記載の包装用ポリエステルフィルム。

【請求項6】 フィルムの片側にアルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素からなる群より選ばれた1以上の金属もしくは金属酸化物が蒸着されてなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の包装用ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は包装用ポリエステルフィルムに関するものである。さらに詳しくは、機械特性、耐ピンホール性、寸法安定性、耐衝撃性、柔軟性に優れ、さらには金属もしくは金属酸化物を蒸着することで優れたガスバリア性を有する包装用ポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

## 【従来の技術】

ポリエステルフィルムの代表例であるポリエチレンテレフタレート二軸延伸フィルムは、良好な機械強度、熱的特性、湿度特性、その他多くの優れた特性から、工業材料、磁気記録材料、光学材料、情報材料、包装材料など広い分野において使用されている。

## 【0003】

しかしながら、耐衝撃性、耐ピンホール性が特に重要となる包装材料用途では脂肪族ポリアミド二軸延伸フィルムが多く使用され、ポリエチレンテレフタレートフィルムはその強靱さの裏返しである硬さ故に主な構成材として使用されることが少ない。例えば、包装材料の中でも特にガスバリア性、防湿性などが要求される用途においては、耐衝撃性やゲルボテストに代表される耐屈曲ピンホール性、さらにはそれらの低温での優れた特性が要求され、ポリアミド二軸延伸フィルムが多く使用されている。

## 【0004】

しかしながら、脂肪族ポリアミドは吸湿性が高く、湿度寸法安定性の劣化や平面性の劣化などのポリマー固有の本質的な問題があり、ガスバリア性を高めるための金属化合物の蒸着が困難であったり、吸湿により印刷やラミネート層との接着力が低下するという問題がある。

## 【0005】

それに対して、ポリエステルは吸湿性に乏しく、ポリアミドのような問題は生じないが、先に述べたように包装材料に要求される耐衝撃性、耐ピンホール性に劣るという課題があった。

## 【0006】

これらの問題点に対し、従来、ポリエステルの耐衝撃性、耐ピンホール性を向上させる試みとして、例えば、特開平6-79776号公報には、特定のヤング率を有する柔軟性ポリエステルフィルムが開示されており、また特開平7-330926号公報には、特定分子量のポリテトラメチレングリコールを特定の割合でポリエステルに混合し、特定の粒子を特定量添加するポリエステルフィルムが開示されている。さらには、特開2001-11213号公報には特定量のポリ

テトラメチレングリコールを含有する変性ポリブチレンテレフタレートにポリエチレンテレフタレートを添加する柔軟性ポリエステルフィルムが開示されている。しかしながら、これらの手法ではフィルムの機械特性や透明性が悪化したり、酸化アルミニウムや酸化ケイ素などを用いた透明蒸着性が悪いなどの問題有り、さらには、最も重要な耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性が不充分であるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は上記した問題点を解消することにある、ポリエステルフィルムの特長である、低吸湿性、寸法安定性、平面性、透明性を維持したまま、ポリアミド二軸延伸フィルムの有する耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性さらには優れたガスバリア性を有する包装用ポリエステルフィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記した課題を解決するため本発明の包装用ポリエステルフィルムは、主として次の構成を有する。すなわち、

90～60重量%のエチレンテレフタレート成分と、10～40重量%のブチレンテレフタレート成分および、ポリオキシアルキレングリコール成分を0.1～5重量%含有するポリエステル樹脂からなることを特徴とする包装用ポリエステルフィルムである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の包装用ポリエステルフィルムを構成するポリエステル樹脂のポリオキシアルキレングリコール以外の成分は、90～60重量%のエチレンテレフタレート成分と10～40重量%のブチレンテレフタレート成分からなることが必要である。エチレンテレフタレート成分とブチレンテレフタレート成分がこの範囲外である場合には生産性、柔軟性、耐熱性、寸法安定性、ガスバリア性に問題がある。

【0010】

フィルムの取り扱い性、製膜性、ガスバリア性の観点からはブチレンテレフタレート成分が10～30重量%であるとより好ましく、透明性、ガスバリア性、寸法安定性の観点からは10～25重量%であるとよりいっそう好ましい。エチレンテレフタレート成分とブチレンテレフタレート成分の混合の方法は、重合段階でグリコール成分としてエチレングリコールと1, 4-ブタンジオールの共存下でテレフタル酸とエステル化もしくはエステル交換反応により重縮合して共重合ポリエステルとする方法、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートを別々に重合、ペレット化し、製膜時に所定の混合比となるようにブレンド、乾燥し、溶融押出を行うことで混合する方法などが挙げられるが、後者の別々に重合したポリエステルを混合する方法が好ましく用いられる。また、溶融押出の際にエステル交換反応を抑制するために、ポリエステル樹脂中の重合触媒を失活させる目的で、固体もしくは液体のリン化合物を添加しても良い。

## 【0011】

また、本発明のポリエステルフィルムを構成するポリエステル樹脂はエチレンテレフタレート成分およびブチレンテレフタレート成分以外の成分を共重合しても良く、成形性を付与するためにイソフタル酸やダイマー酸、1, 3-オドデカジオン酸などが好ましい共重合成分として使用できる。勿論、ポリエステル樹脂にポリオキシアルキレングリコール成分を予め共重合しておいて製膜する、もしくは別途ポリエーテルエステルとして準備し、ポリエステル樹脂とブレンドして使用しても良い。

## 【0012】

本発明の包装用ポリエステルフィルムに用いられるポリエステル樹脂は、ポリオキシアルキレングリコール成分を0.1～5重量%含有することが必要である。ポリオキシアルキレングリコール成分を含有しない場合、包装用途で特に重要となる耐衝撃性、耐ピンホール性が向上しない。またポリオキシアルキレングリコールを5重量%を越える量含有すると、フィルムの透明性、ヘイズが悪化する。さらに、ポリオキシアルキレングリコールの含有量はフィルムの透明性、ヘイズの観点からは0.1～3重量%であるとより好ましく、0.1～1重量%であると特に好ましい。

## 【0013】

ここで、ポリオキシアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリオクタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコール、ポリ1-メチルジメチレングリコール、ポリ2-メチルトリメチレングリコールなどが挙げられる。この中でも、ポリジメチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールが好ましい。耐ピンホール性の観点からはポリテトラメチレングリコールが特に好ましい。さらに、ポリオキシメチレングリコールのポリエステル中の分散性、フィルムのヘイズを低く抑えるという観点から、ポリオキシメチレングリコールの分子量が500~4000であることが好ましい、ポリエステルとの重合を考慮すると600~2500であるとより好ましく、分子量が800~1500であると特に好ましい。

## 【0014】

ポリオキシアルキレングリコールのポリエステル中での存在形態としては、ポリオキシアルキレングリコールとテレフタル酸などのジカルボン酸成分からなるポリエステルとポリエチレンテレフタレートもしくはポリブチレンテレフタレートとのブロック共重合体であるポリエーテルエステルとして存在することが、耐ピンホール性、耐衝撃性が特に向上するので好ましい。特にポリエーテルエステルのガラス転移点が $-120^{\circ}\text{C}$ であると耐ピンホール性を良好とする効果が著しく向上するので好ましく、ガラス転移点が $-120^{\circ}\text{C}$ ~ $-30^{\circ}\text{C}$ であるとより一層好ましい。

## 【0015】

本発明のポリエステルフィルムは耐熱性、蒸着性、寸法安定性の観点から、示差走査熱量計で測定される融点がただ一つだけ存在することが好ましい。融点としては $245^{\circ}\text{C}$ ~ $260^{\circ}\text{C}$ の間であることが特に好ましい。通常ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートをブレンドすると融点が各々のポリエステルに起因して2つの融点が測定されるが、溶融押出の際にポリエステルのナノメートルオーダーでアロイ化することで融点を一つにすることができ、かつエ

ステル交換反応を抑制することで優れた蒸着性を達成することができ、その結果優れたガスバリア性を達成することができる。

## 【0016】

本発明のポリエステルを重合するに際しては、従来公知の反応触媒、着色防止剤を使用することができ、反応触媒としてはたとえばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物などを、着色防止剤としてはリン化合物などを使用することができるが、特にこれらに限定されるものではない。内容物取出性の観点からはアルカリ金属化合物および／もしくはアルカリ土類金属化合物を反応触媒に用いることが好ましい。

## 【0017】

重合触媒の添加に関しては、ポリエステルの製造が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物および／またはチタン化合物を添加することが好ましい。このような方法としては、例えば、ゲルマニウム化合物を例にすると、ゲルマニウム化合物粉体をそのまま添加する方法や、あるいは特公昭54-22234号公報に記載されているように、ポリエステルの出発原料であるグリコール成分中にゲルマニウム化合物を溶解させて添加する方法などを使用することができる。

## 【0018】

ここで、ゲルマニウム化合物としては、例えば、二酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム水和物あるいはゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムエチレングリコキシドなどのゲルマニウムアルコキシド化合物、ゲルマニウムフェノキシド化合物、リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ゲルマニウムなどのリン酸含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲルマニウムなどを使用することができる。なかでも二酸化ゲルマニウムが好ましく用いられ、非晶質の二酸化ゲルマニウムが特に好ましく用いられる。

## 【0019】

また、アンチモン化合物としては特に限定されないが、例えば、三酸化アンチモンなどの酸化物、酢酸アンチモンなどが使用される。



## 【0020】

また、チタン化合物としては特に限定されないが、モノブチルチタネートやジブチルチタネートなどやチタンテトラエトキシド、チタンテトラブトキシドなどのチタンテトラアルコキシドが好ましく用いられる。

## 【0021】

例えば、ポリエチレンテレフタレートを製造するに際して、触媒として二酸化ゲルマニウムを添加する場合には、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分をエステル交換またはエステル化反応させ、次に二酸化ゲルマニウム、リン化合物を添加し、引き続き高温、減圧下で一定のジエチレングリコール含有量になるまで重縮合させ、ゲルマニウム元素含有重合体を得る方法が好ましく用いられる。

## 【0022】

本発明のフィルムは取り扱い性、加工性を向上させるために、平均粒子径0.01~2 $\mu$ mの公知の内部粒子や、無機粒子および/または有機粒子を0.01~0.5重量%含有することが好ましい。内部粒子の析出方法としては公知の技術を用いることができるが、たとえば特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、特開昭54-90397号公報などに記載の技術を採用することができる。さらに、特公昭55-20496号公報、特開昭59-204617号公報などの他の粒子を併用することもできる。なお、2 $\mu$ mを越える平均粒子径を有する粒子を使用すると、得られたフィルムに蒸着を行った際に蒸着層に欠陥が生じることがあるので注意を要する。

## 【0023】

また、無機粒子としては、たとえば湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミ、マイカ、カオリン、クレーなど、有機粒子としてはスチレン、シリコーン、アクリル酸類、メタクリル酸類、ポリエステル類、ジビニル化合物などを構成成分とする粒子を使用することができる。なかでも、湿式および乾式シリカ、アルミナなどの無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メ

タクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼンなどを構成成分とする粒子を使用することが好ましい。さらに、これらの内部粒子、無機粒子および有機粒子は二種以上を併用してもよい。これらの中でも特に無機粒子を好ましく用いることができ、中でも乾式または湿式シリカが好ましく用いられる。また、粒子の添加量はガスバリア性の点で0.01~0.1重量%であるとより好ましい。さらに好ましくは、0.01~0.05重量%である。粒子の添加量が0.5重量%より多い場合は、蒸着を行った場合に蒸着層にピンホールが発生する場合があります、ガスバリア性が低下する場合がある。

#### 【0024】

次に、本発明のポリエステルフィルムの製造方法としては、特に限定されるものではないが、たとえばポリエステルの必要に応じて乾燥した後、公知の溶融押出機に供給、溶融しスリット状のダイからシート状に押出し、たとえばワイヤー状電極もしくはテープ状電極を使用して静電印加する方法、キャストイングドラムと押出したポリマーシート間に水膜を設けたキャスト法、キャストイングドラム温度をポリエステルのガラス転移点~(ガラス転移点-20℃)にして押出したポリマーを粘着させる方法、もしくはこれらの方法を複数組み合わせた方法によりシート状ポリマーをキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸フィルムを得る。これらのキャスト法の中でも、生産性平面性の観点から静電印加する方法が好ましく使用され、特にテープ状電極を使用する方法が好ましく用いられる。かかる未延伸フィルムを用いて長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する、あるいは幅方向に延伸した後、長手方向に延伸する逐次二軸延伸方法、フィルムの長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方法などにより延伸を行う。

#### 【0025】

かかる延伸方法において、採用される延伸倍率としては、それぞれの方向に好ましくは2.0~5.0倍、さらに好ましくは3.0~4.5倍である。また、延伸速度は200.0~50000.0%/分であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移点~(ガラス転移点+100℃)の温度範囲であれば任意の温度とすることができるが、好ましくは、80~150℃、特に好ましくは

長手方向の延伸温度を80~120℃、幅方向の延伸温度を70~130℃とするのがよい。また、延伸は各方向に対して複数回行ってよい。

## 【0026】

さらに二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオープン中、加熱されたロール上など従来公知の任意の方法により行うことができる。熱処理温度は160~230℃の範囲の任意の温度とすることができるが、耐屈曲ピンホール性、寸法安定性の点から170~220℃の熱処理温度であることが好ましい。かかる温度より低温であれば、寸法安定性が悪化し、高温であれば耐屈曲ピンホール性が悪化することがある。耐屈曲ピンホール性の点からは180~210℃であればさらに好ましく、180~200℃の範囲であればよりいっそう好ましい。また、熱処理時間は他の特性を悪化させない範囲において任意とすることができるが、通常1~30秒間行うのが好ましい。さらに、熱処理はフィルムを長手方向および/または幅方向に弛緩させて行ってもよい。

## 【0027】

本発明の包装用ポリエステルフィルムはガスバリア性の観点から、フィルムの片側表面にアルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素から選ばれる金属もしくは金属酸化物を蒸着して用いることが好ましい。特に酸化アルミニウムおよび/もしくは酸化ケイ素を蒸着するとフィルムのヘイズの低さも相まって、透明ガスバリア性フィルムとして好ましく用いることができる。

## 【0028】

本発明の包装用ポリエステルフィルムの表面にはコロナ放電処理などの表面処理を施すことにより、接着性をさらに向上させることは特性を向上させる上で好ましい。特に、金属や金属酸化物を蒸着する際は、蒸着するフィルム表面に予めコロナ放電処理を行うことが、フィルムと蒸着層の密着性を高めることから好ましい。さらに、フィルムの表面に易接着性コーティング剤や樹脂などの各種コーティングを施してもよく、その塗布化合物、方法、厚みは本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されない。

## 【0029】

本発明の包装用ポリエステルフィルムはポリエステルフィルムの特長である、

低吸湿性、寸法安定性、平面性、透明性を維持したまま、ポリアミド二軸延伸フィルムの有する耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に匹敵する特性を有し、さらには優れたガスバリア性を有することから食品包装用途などに好ましく使用することができる。

## 【0030】

## 【実施例】

以下実施例によって本発明を詳細に説明する。なお特性は以下の方法により測定、評価した。

## 【0031】

## (1) 融点およびガラス転移点

フィルムの融点はフィルムを約10mg採取し、示差走査熱量計（セイコーインスツルメント社製RDC220型）により、20℃/分の昇温速度で測定した。

## 【0032】

また、ポリエーテルエステルのガラス転移点はポリエーテルエステルを約20mg採取し、示差走査熱量計にて、昇温速度10℃/分で測定した。

## 【0033】

## (2) ヘイズ（曇度）

JIS K 6714-58に準じて、SEP-H-2系濁度計（日本精密光学社製）を用いてヘイズを測定した。

## 【0034】

## (3) 耐屈曲ピンホール性

ASTM F-392に準じて、297×210mmの大きさに切り出したフィルムをゲルボテスターを使用し、炭酸ガスを使用して0℃の温度雰囲気にて、500回の繰り返し屈曲試験を実施した。試験を5回行い、ピンホール個数の平均値を算出した。

## 【0035】

## (4) 耐衝撃性

厚さ60μmの無延伸ポリプロピレンシートをドライラミネートしたフィルム

を用い、インパルスシーラーを用いて4方をシールして、食塩水250mlの入った200mm×150mmの袋を作成し、これを0℃に冷却し高さ1.25mから10個落下させ、破袋あるいは水漏れを起こした袋の個数を調べた。

【0036】

#### (5) ガスバリア性

得られたフィルムの片面にコロナ放電処理を施した後、処理面に連続式真空蒸着機にてアルミニウムを蒸着層厚さ30nmに蒸着したフィルムを使用して、酸素透過率はASTMD-3985に準じて、モダンコントロール社製酸素透過率測定装置OX-TRAN100を用いて、20℃、0%RHの条件にて測定した。一方、水蒸気透過率は同様に蒸着したフィルムを使用して、モダンコントロール社製水蒸気透過率計PERMATRAN-W1Aを用いて、40℃、90%RHの条件で測定した。

#### (6) 透明蒸着ガスバリア性

フィルム片面にコロナ放電処理を施した後、処理面に連続式真空蒸着機にて酸化アルミニウムを蒸着層厚さ40nmに蒸着したフィルムを使用して、水蒸気透過率をモダンコントロール社製水蒸気透過率計PERMATRAN-W1Aを用いて、40℃、90%RHの条件で測定した。

#### 【使用ポリマーの調製】

実施例には以下のポリエステルおよびポリエーテルエステルを使用した。

#### (PET-A)

テレフタル酸ジメチル100重量%、エチレングリコール60重量%の混合物に、テレフタル酸ジメチル量に対して酢酸マグネシウム0.09重量%、三酸化アンチモン0.03重量%を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行なった。次いで、該エステル交換反応生成物に、テレフタル酸ジメチル量に対して、リン酸85%水溶液0.020重量%を添加した後、重縮合反応層に移行する。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して1mmHgの減圧下、290℃で常法により重縮合反応を行い、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

#### (PET-B、C)

PET-Aの重合条件、共重合成分等を変更して、表1に示したポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

(粒子マスター)

PET-Aの重合時に平均二次粒子径 $1.0\mu\text{m}$ の凝集粒子のエチレングリコールスラリーを添加して、凝集粒子を2重量%含有するポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

(PBT-A)

テレフタル酸100重量%、1,4-ブタンジオール110重量%の混合物を窒素雰囲気下で140℃まで昇温して均一溶液とした後、テレフタル酸に対してオルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.054重量%、モノヒドロキシブチルスズオキサイド0.054重量%を添加し、常法によりエステル化反応を行った。次いで、オルトチタン酸テトラ-n-ブチル0.066重量%を添加して、減圧下( $<0.5\text{ torr}$ )で重縮合反応を行い、固有粘度0.89のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。

(PBT-B)

PBT-Aを常法により固相重合を行い、固有粘度1.25のポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。

(PEE-A)

テレフタル酸ジメチル100重量%、エチレングリコール55重量%、分子量1000のポリエチレングリコール10重量%の混合物に、テレフタル酸ジメチル量に対して酢酸マグネシウム0.09重量%、三酸化アンチモン0.03重量%を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行なった。次いで、該エステル交換反応生成物に、テレフタル酸ジメチル量に対して、リン酸85%水溶液0.020重量%を添加した後、重縮合反応層に移行する。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して1mmHgの減圧下、290℃で常法により重縮合反応を行いポリエーテルエステル樹脂を得た。

(PEE-B)

テレフタル酸100重量%、1,4-ブタンジオール87重量%および数平均分子量約1000のポリテトラメチレングリコール25重量%の混合物に、テレ

フタル酸に対してチタンテトラブトキシド 0.047 重量% を添加し、190～225℃ でエステル化反応を行なった。次いで酸化防止剤を 0.2 重量% 添加し、減圧下で常法により重縮合反応を行いポリエーテルエステル樹脂を得た。

(PEE-C, D)

PEE-B のモノマー成分比等を変更して、表 1 に示したポリエーテルエステル樹脂を得た。

(PTMG)

分子量 2500 のポリテトラメチレングリコールを使用した。

【0037】

以上のようにして準備した樹脂の組成を表 1 に示す。

【0038】

【表1】

樹脂	成分		グリコール成分		ポリオキシエチレングリコール			固有粘度	融点 (℃)	ガラス転移点 (℃)
	種類	モル%	種類	モル%	種類	分子量	重量%			
PET-A	DMT	100	EG	100				0.65	255	77
PET-B	DMT	100	EG	100				0.74	254	77
PET-C	DMT DMI	90 10	EG	100				0.68	232	74
PBT-A	TPA	100	BD	100				0.89	226	
PBT-B	TPA	100	BD	100				1.25	226	
PBT-C	TPA IPA	90 10	BD	100				0.92	208	
PEE-A	DMT	100	EG	100	PEG	1000	10		253	57
PEE-B	TPA	100	BD	100	PTMG	1000	25		216	3
PEE-C	TPA	100	BD	100	PTMG	1500	60		177	-58
PEE-D	TPA	100	BD	100	PTMG	1200	45		195	-35
PTMG					PTMG	2500	100			

組成成分、グリコール成分のモル%は各成分中の共重合モル濃度（ポリオキシエチレングリコールを等量に入れずに）

モリオキシエチレングリコールの重量%は樹脂中の重量%

表の略号  
DMT：テレフタル酸ジメチル、DMI：イソフタル酸ジメチル、TPA：テレフタル酸、IPA：イソフタル酸、EG：エチレングリコール、BD：1,4-ブタンジオール、PEG：ポリエチレングリコール、PTMG：ポリテトラエチレングリコール

なお、以下の実施例において特に記載のないものは、ポリエステル1のうち3重量%分は上記した粒子マスターを使用し、フィルム中に凝集シリカ粒子を0.03重量%添加した。



## (実施例1)

表2に示した混合率でブレンドしたポリエステル樹脂を真空乾燥した後、200ミリ単軸溶融押出機に供給しTダイより23℃に冷却したハードクロムメッキしたドラム上に静電印加しながら押出し未延伸シートを得た。該シートをロール上で105℃に予熱後、3.5倍に長手方向に延伸した。その後、冷却ロールでいったん冷却し、次いでフィルム両端を把持してステンター式横延伸熱処理機に通し、予熱80℃、延伸温度105℃でフィルム幅方向に3.5倍延伸した。さらに、幅方向に3.3%のリラックスを掛けながら、210℃で4秒間の熱処理を施し、冷却し、厚みが12 $\mu$ mのフィルムを巻き取った。得られたフィルムの特性および評価結果を表3に示す。実施例1のフィルムは透明性に優れるだけでなく、優れた耐屈曲ピンホール性、耐衝撃性、ガスバリア性を併せて有しており、包装用フィルムとして好適に使用することができることがわかる。

【0039】

【表2】

【表2】

	ポリエステル1		ポリエステル2		ポリエステル3の重合率		フィルム中のポリエステル重合率	フィルム中のポリエステル重合率
	種類	重合率	種類	重合率	種類	重合率		
実施例1	PET-A	79重量%	PBT-B	20重量%	PEE-C	1重量%	0.6重量%	20.6重量%
実施例2	PET-A	60重量%	PBT-B	35重量%	PEE-C	5重量%	3重量%	36.2重量%
実施例3	PET-A	42重量%	PBT-B	38重量%	PEE-A	30重量%	3重量%	38重量%
実施例4	PET-C	83重量%	PBT-A	15重量%	PTMG	2重量%	2重量%	15重量%
実施例5	PET-B	70重量%	PBT-B	10重量%	PEE-B	20重量%	5重量%	18重量%
実施例6	PET-A	85重量%	PBT-B	10重量%	PEE-D	5重量%	2.3重量%	13重量%
実施例7	PET-B	79.5重量%	PBT-A	20重量%	PTMG	0.5重量%	0.5重量%	20重量%
比較例1	PET-A	100重量%					0重量%	0重量%
比較例2	PET-A	80重量%	PBT-B	20重量%			0重量%	20重量%
比較例3	PET-B	90重量%	PBT-B	6重量%	PTMG	4重量%	4重量%	6重量%
比較例4	PET-A	55重量%	PBT-A	35重量%	PEE-B	10重量%	2.5重量%	42.5重量%
比較例5	PET-B	80重量%			PEE-C	20重量%	12重量%	8重量%

特2002-061936

【0040】

【表3】

【表3】

	フィルム融点 (℃)	ハイズ (%)	耐屈曲ピンホール性 (個)	耐衝撃性 (個)	ガスバリア性	
					酸素透過率 (ml/m <sup>2</sup> ·day)	水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ·day)
実施例 1	252	3.0	0.4	1	0.2	0.3
実施例 2	231/251	5.5	3.0	3	0.2	0.2
実施例 3	231/251	3.4	5.8	3	0.3	0.3
実施例 4	225	4.2	1.0	3	0.4	0.5
実施例 5	251	11.3	0.4	2	0.3	0.3
実施例 6	251	4.9	0.6	2	0.3	0.4
実施例 7	250	3.2	1.2	3	0.4	0.6
比較例 1	255	2.9	4.8	10	2.4	1.4
比較例 2	252	3.1	7.0	8	0.5	0.6
比較例 3	251	6.3	2.5	10	0.7	0.7
比較例 4	230/251	30.9	0.8	2	0.3	0.3
比較例 5	252	4.4	6.6	9	0.9	0.9

## (比較例 1)

PET-Aに粒子マスターを2.5重量%添加し、混合したものを180℃で真空乾燥した後、200ミリ単軸溶融押出機に供給しTダイより20℃に冷却したハードクロムメッキしたドラム上に静電印加しながら押出し未延伸シートを得た。該シートをロール上で110℃に予熱後、3.5倍に長手方向に延伸した。その後、冷却ロールでいったん冷却し、次いでフィルム両端を把持してステンター式横延伸熱処理機に通し、予熱90℃、延伸温度1110℃でフィルム幅方向に3.5倍延伸した。さらに、幅方向に3.3%のリラックスを掛けながら、210℃で4秒間の熱処理を施し、冷却し、厚みが12 $\mu$ mのフィルムを巻き取った。得られたフィルムの特性および評価結果を表3に併せて示す。比較例1は、ガスバリア性、耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に劣っている。

## (実施例2～5、比較例2、4、5)

表2に示した混合率でブレンドしたポリエステル樹脂およびポリエーテルエステル樹脂を真空乾燥した後、90ミリ単軸溶融押出機に供給しTダイより25℃に冷却したハードクロムメッキしたドラム上に静電印加しながら押出し未延伸シートを得た。該シートをロール上で100℃に予熱後、3.5倍に長手方向に延伸した。その後、冷却ロールでいったん冷却し、次いでフィルム両端を把持してステンター式横延伸熱処理機に通し、予熱80℃、延伸温度105℃でフィルム幅方向に3.5倍延伸した。さらに、幅方向に3.5%のリラックスを掛けながら、210℃で5秒間の熱処理を施し、冷却し、厚みが12 $\mu$ mのフィルムを巻き取った。得られたフィルムの特性および評価結果を表3に併せて示す。実施例2～5のフィルムは透明性に優れるだけでなく、優れた耐屈曲ピンホール性、耐衝撃性、ガスバリア性を併せて有しており、包装用フィルムとして好適に使用することができることがわかる。一方、比較例2、4、5は、透明性、ガスバリア性、耐屈曲ピンホール性のいずれかが優れている場合でも、少なくとも一つ以上の特性に劣っていることがわかる。

## (実施例6)

粒子マスターを混合せずに表2に示した混合率でブレンドしたポリエステル樹脂およびポリエーテルエステル樹脂を真空乾燥した後、90ミリ単軸溶融押出機

に供給し、また表2に示した混合率（PET-Aの内、粒子マスターを2.5重量%添加）でブレンドしたポリエステル樹脂およびポリエーテルエステル樹脂を真空乾燥した後、40ミリ単軸溶融押出機に供給し、Tダイ上部に設置したフィードブロック内で粒子含有層が表層となるようにA/B/A型の3層複合共押出を行い、23℃に冷却したハードクロムメッキしたドラム上に静電印加キャストして未延伸シートを得た。該シートをロール上で105℃に予熱後、3.5倍に長手方向に延伸した。その後、冷却ロールでいったん冷却し、次いでフィルム両端を把持してステンター式横延伸熱処理機に通し、予熱80℃、延伸温度105℃でフィルム幅方向に3.5倍延伸した。さらに、幅方向に3.3%のリラックスを掛けながら、210℃で4秒間の熱処理を施し、冷却し、厚みが12μmのフィルムを巻き取った。得られたフィルムの特性および評価結果を表3に併せて示す。実施例6のフィルムは透明性に優れるだけでなく、優れた耐屈曲ピンホール性、耐衝撃性、ガスバリア性を併せて有しており、包装用フィルムとして好適に使用することができることがわかる。

#### （実施例7、比較例3）

表2に示した混合率でブレンドしたポリエステル樹脂とポリオキシアルキレングリコールを44ミリバント式二軸溶融押出機に供給し、Tダイより25℃に冷却したハードクロムメッキしたドラム上に静電印加しながら押出し未延伸シートを得た。該シートをロール上で100℃に予熱後、3.5倍に長手方向に延伸した。その後、冷却ロールでいったん冷却し、次いでフィルム両端を把持してステンター式横延伸熱処理機に通し、予熱80℃、延伸温度105℃でフィルム幅方向に3.5倍延伸した。さらに、幅方向に3.5%のリラックスを掛けながら、210℃で5秒間の熱処理を施し、冷却し、厚みが12μmのフィルムを巻き取った。得られたフィルムの特性および評価結果を表3に併せて示す。実施例7のフィルムは透明性に優れるだけでなく、優れた耐屈曲ピンホール性、耐衝撃性、ガスバリア性を併せて有しており、包装用フィルムとして好適に使用することができることがわかる。一方、比較例3は、ガスバリア性、耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に劣っていることがわかる。

#### （実施例8、9、比較例6、7）

実施例 1、2 および 比較例 1、2 で得たフィルムについて、片面にコロナ放電処理を施した後、処理面に連続式真空蒸着機にて酸化アルミニウムを蒸着層厚さ 40 nm に蒸着したフィルムを使用して、水蒸気透過率をモダンコントロール社製水蒸気透過率計 PERMATRAN-W1A を用いて、40℃、90%RH の条件で測定した。結果を表 4 に示す。実施例 8、9 では優れたガスバリア性を示すのに対し、比較例 6、7 ではガスバリア性に劣っていた。

【0041】

【表 4】

【表 4】

	透明蒸着ガスバリア性 水蒸気透過率 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )
実施例 8	1. 1
実施例 9	1. 3
比較例 6	3. 6
比較例 7	1. 8

【0042】

## 【発明の効果】

本発明の包装用ポリエステルフィルムはポリエステルフィルムの特長である、低吸湿性、寸法安定性、平面性、透明性を維持したまま、包装材料として要求される耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性に優れた特性を有するだけでなく、優れたガスバリア性をも併せ持つことから食品包装用途などに好ましく使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ポリエステルフィルムの特長である、低吸湿性、寸法安定性、平面性、透明性を維持したまま、ポリアミド二軸延伸フィルムの有する耐衝撃性、耐屈曲ピンホール性さらには優れたガスバリア性を有する包装用ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】

90～60重量%のエチレンテレフタレート成分と、10～40重量%のブチレンテレフタレート成分および、ポリオキシアルキレングリコール成分を0.1～5重量%含有するポリエステル樹脂からなる包装用ポリエステルフィルム。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003159]

- |          |                    |
|----------|--------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月29日        |
| [変更理由]   | 新規登録               |
| 住 所      | 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| 氏 名      | 東レ株式会社             |
|          |                    |
| 2. 変更年月日 | 2002年10月25日        |
| [変更理由]   | 住所変更               |
| 住 所      | 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| 氏 名      | 東レ株式会社             |